

PAT-NO: JP405277475A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05277475 A  
TITLE: TREATMENT METHOD FOR WATER CONTAINING ORGANIC  
SUBSTANCE  
PUBN-DATE: October 26, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
ISHIDA, HIROAKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURITA WATER IND LTD	N/A

APPL-NO: JP04076632

APPL-DATE: March 31, 1992

INT-CL (IPC): C02F001/78, C02F003/06, C02F003/08, C02F003/12,  
C02F009/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To improve ozone processing efficiency by ensuring that the pH value in an ozone reaction tower is controlled more stably than ever.

CONSTITUTION: Untreated water containing an organic substance is first biologically treated, then is subjected to ozone oxidation process, or is first subjected to ozone oxidation process, and is biologically treated. Next, at least, part of an effluent from a biological treatment stage is conducted to an ozone oxidation stage, and at least, part of the effluent from the ozone oxidation stage is conducted to the biological treatment stage, thus treating the water containing organic. The pH value of the untreated water in an ozone reaction tower 1 is adjusted to 7 to 9 by monitoring the pH value using a sensor 3, and supplying alkali using an alkali supply device 4, if necessary. Consequently, the untreated water in the ozone reaction tower 1 is always

maintained at an appropriate alkali side for triggering an ozone oxidation reaction. Therefore, it is possible to achieve high organic substance-removal efficiency using a small ozone injection amount.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-277475

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 2 F 1/78  
3/06  
3/08 B  
3/12 N  
9/00 A 8515-4D

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-76632

(22)出願日 平成4年(1992)3月31日

(71)出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72)発明者 石田 浩昭

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

(54)【発明の名称】 有機物含有水の処理方法

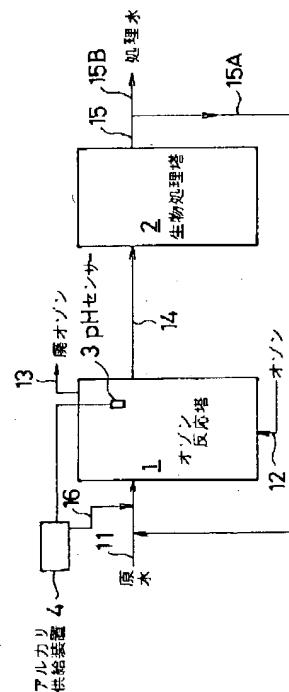
(57)【要約】

【目的】 有機物を含有する原水を生物処理した後にオゾン酸化処理するか、又はオゾン酸化処理した後に生物処理する方法であって、生物処理工程の流出水の少なくとも一部をオゾン酸化工程に導入すると共に、オゾン酸化工程の流出水の少なくとも一部を生物処理工程に導入する有機物含有水の処理方法において、オゾン反応塔のpH制御をより安定かつ確実に行なって、オゾン処理効率を高める。

【構成】 オゾン反応塔1のpHをpHセンサー3でモニターし、アルカリ供給装置4で必要に応じてアルカリを供給することにより、オゾン反応塔1内の中を7~9に調整する。

【効果】 オゾン反応塔1内は、常にオゾン酸化反応に好適なアルカリ側に維持される。このため、少ないオゾン注入量にて高い有機物除去効率を達成できる。

第1図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機物を含有する原水を生物処理した後にオゾン酸化処理するか、又はオゾン酸化処理した後に生物処理する方法であつて、生物処理工程の流出水の少なくとも一部をオゾン酸化工程に導入すると共に、オゾン酸化工程の流出水の少なくとも一部を生物処理工程に導入する有機物含有水の処理方法において、前記オゾン酸化工程におけるpHを7~9に調整することを特徴とする有機物含有水の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

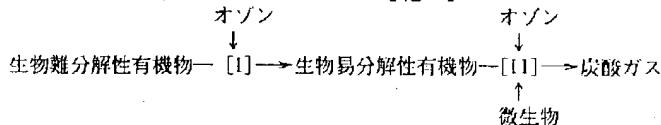
## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機物含有水の処理方法に係り、特に有機物含有水の生物的処理にあたり、少ないオゾン注入量にて高水質の処理水を得ることができる有機物含有水の処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、汚濁河川水やし尿の生物処理水等の有機物含有水を生物処理するにあたり、オゾンを用いて有機物の生物分解率を高める方法がある。即ち、処理対象とする汚濁河川水、し尿の生物処理水等の原水は、多かれ少なかれ生物的に難分解性な有機物を含んでいるが、オゾン処理を施すことにより、これらの有機物を酸化して生物分解性を高めることができる。

\*



【0007】しかしながら有機物濃度(DOC)200ppm程度のし尿処理水や、DOC1ppm程度しかない汚濁河川水では、有機物の無機化即ち、上記(I)反応にオゾンが消費されてしまい、生物難分解性有機物の酸化率が低い。しかも、従来の方法では、オゾン注入量を増しても上記(I)反応の酸化率をオゾン注入量の増加分だけ向上させることはできず、生物分解性の改善効果は頭打ちとなる。

【0008】また、従来法のうち、生物処理塔の中に直接オゾンを吹き込む場合には、有機物濃度の低い原水に対してはオゾンが生物活性を低下させないようにしなければならない。即ち、有機物濃度の低い原水のうち、特に上水の処理に用いられるような河川水や湖水では、通常のオゾン処理条件(オゾンガス濃度数mg/1)においては、液中のオゾン濃度が生物にとって阻害的になり、生物が死滅するおそれもある。

【0009】このような問題を解決し、有機物をオゾン酸化して生物処理する方法において、少ないオゾン注入量で、高水質の処理水を得ることができる有機物含有水の処理方法として、本出願人は、有機物を含有する原水をA工程とB工程(A工程及びB工程のいずれか一方は生物処理工程であり、他方はオゾン酸化工程)で処理す※50

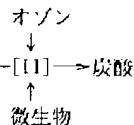
\* 【0003】従来、オゾン処理を適用する方法としては、オゾン処理塔に原水を導いて酸化させた後、生物処理塔で生物分解させる一過式の方法や生物処理槽に直接オゾンガスを吹き込む方法(特開昭59-46679号)などがとられている。

【0004】オゾン処理を適用することにより、生物的に難分解性の有機物(以下「生物難分解性有機物」という。)は酸化されてその生物分解性が高められるが、一方、生物分解性の高い有機物(以下「生物易分解性有機物」という。)はオゾンにより無機化され易い。そして、生物易分解性有機物が被処理水に多量に含まれている場合にあっては、オゾンが生物易分解性有機物の無機化反応に徒に消費されてしまい、相対的に生物難分解性有機物の酸化に利用されるオゾンの割合が少なくなる。

【0005】即ち、オゾン処理を適用した生物処理の機構は下記に示す通りであり、オゾン酸化の(I)反応と、オゾン酸化及び生物酸化が競合する(II)反応よりなる。一般的には(I)反応の方が反応速度が大きいので、有機物の濃度が高い場合や特別に酸化されやすい有機物を含む場合では、オゾンの酸化反応が気液界面で終結し、(I)反応は生物主体で進むことができる。

## 【0006】

## 【化1】



【0010】この特開平2-203598号の方法では、オゾン処理工程の流出水の少なくとも一部を生物処理工程に導入すると共に、生物処理工程の流出水の少なくとも一部をオゾン処理工程に導入するため、オゾン処理工程に導入される被処理水の少なくとも一部は生物処理を経たものであると共に、生物処理工程に導入される被処理水の少なくとも一部はオゾン処理を経たものとなる。従って、オゾン酸化と生物酸化とが競合する前記(I)反応を行なう生物易分解性有機物が予め生物処理により分解されて除去された被処理水がオゾン処理工程に供給されることとなるため、オゾンの酸化は生物難分解性有機物にのみ作用するようになる。

【0011】この方法によれば、[オゾン処理による生物難分解性有機物の生物易分解性有機物への転換]→[生物処理による生物易分解性有機物の無機化]→[残存する有機物のオゾン処理による再酸化]→[生物処理による無機化]なる処理サイクルの繰り返しによる処理を行なうことができる。

【0012】特開平2-203598号の方法によれば、オゾン処理により生物易分解性有機物を生成させる処理域と生物易分解性有機物を生物処理する処理域とを区画することができ、オゾンによる酸化反応を生物難分解性有機物にのみ行なわせるようにすることができる。しかも、このように処理工程を繰り返すことにより反応効率を高く維持することができる。この結果、少ないオゾン注入量でより多くの有機物が生物分解されるようになる。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】このようなオゾン処理-生物処理を数回繰り返す特開平2-203598号の方法によれば、上記の如く、生物易分解性有機物の無機化にオゾンが消費されてしまうのを防ぐ他に、オゾン処理で生成する有機酸を生物処理で分解することによって、オゾン処理槽のpHが反応に不適な酸性側に傾くのを防ぐという効果が奏されるが、この生物処理によるオゾン処理槽のpH制御は、不十分な時や不安定な時も多く、新たな工夫が必要とされている。

【0014】本発明は上記従来の問題点を解決し、オゾン処理と生物処理との併用処理による有機物含有水の処理方法において、オゾン処理槽のpH制御をより安定かつ確実に行なって、オゾン処理効率を高める方法を提供することを目的とする。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の有機物含有水の処理方法は、有機物を含有する原水を生物処理した後にオゾン酸化処理するか、又はオゾン酸化処理した後に生物処理する方法であって、生物処理工程の流出水の少なくとも一部をオゾン酸化工程に導入すると共に、オゾン酸化工程の流出水の少なくとも一部を生物処理工程に導入する有機物含有水の処理方法において、前記オゾン酸化工程におけるpHを7~9に調整することを特徴とする。

#### 【0016】

【作用】本発明の方法においては、オゾン処理と生物処理との併用処理において、オゾン処理工程におけるpHを7~9に制御するため、オゾン処理工程は、常にオゾン酸化反応に好適なアルカリ側に維持される。このため、少ないオゾン注入量にて高い有機物除去効率を達成することができる。

#### 【0017】

【実施例】以下に図面を参照して本発明の実施例について詳細に説明する。

【0018】第1図は、本発明の有機物含有水の処理方法の一実施例方法を示す系統図である。

【0019】第1図に示す方法は、オゾン反応塔1及び生物処理塔2をそれぞれ1塔ずつ用い、処理水を循環させる方法である。即ち、導入管11よりオゾン反応塔1に導入された原水は、塔1内にてオゾン供給管12より

オゾン反応塔1に供給されるオゾンと接触して酸化され、オゾンは排出管13より排出され、オゾン処理水は配管14より生物処理塔2に送給される。生物処理塔2にて生物処理された処理水は配管15より抜き出され、一部は配管15Aよりオゾン反応塔1に返送され、残部は処理水として配管15Bより系外へ排出される。

【0020】しかして、本発明においては、このような処理において、オゾン反応塔1内にpHセンサー3を設け、その測定値をNaOH等のアルカリ供給装置4に伝達し、アルカリ供給装置4より、オゾン反応塔1内のpHが7~9の範囲となるように、必要に応じてNaOH等のアルカリを配管16を経て、原水の導入管11に供給する。

【0021】第1図に示す方法においては、このように必要に応じてアルカリが供給された原水は、pH7~9に維持されたオゾン反応塔1、生物処理塔2を経て再びオゾン反応塔1に戻され、その後更に生物処理塔2に循環されるため、オゾン反応塔1におけるオゾン酸化による原水中の生物難分解性有機物の生物易分解性有機物への転換、生物処理塔2における生物易分解性有機物の無機化、オゾン反応塔1における残存する有機物のオゾン酸化、生物処理塔2における無機化なる一連の処理サイクルの繰り返しによる処理を行なうことができる。その際、オゾン反応塔1内は、pHセンサー3によるモニター結果に応じてアルカリ供給装置4でアルカリを供給することにより、オゾン酸化に好適なpH7~9に維持されているため、オゾン注入量に対する反応効率が著しく高く、少ないオゾン注入量にて有機物を効率的に除去することができる。

【0022】本発明の方法は、オゾン酸化工程を経た処理水を生物処理工程へ、また生物処理工程を経た処理水をオゾン酸化工程へ導入することができる方法であれば良く、第1図に示す処理水循環方式に何ら限定されるものではなく、処理塔を多段に設ける方式としても良く、循環経過や処理塔の設置態様は他の任意の態様を採用することができる。また、循環方式と多段方式との併用としてもできる。一般には循環方式の場合には装置設備のコンパクト化が図れ、また、多段方式の場合には処理効率の向上が図れる。特に、多段方式の場合において、前段のオゾン反応塔の排オゾンを後段のオゾン反応塔に導入することにより、オゾンの有効利用率を高めることが可能とされる。

【0023】本発明の方法において、オゾン酸化工程におけるオゾン注入率は、原水のDOC濃度やオゾン反応塔の吸収効率等によっても異なるが、例えば河川水(DOC 1~2 ppm程度)を原水とする場合には0.1~2 mg-O<sub>3</sub>/mg-DOC程度、し尿処理水(DOC 30 ppm程度)を原水とする場合には2~10 mg-O<sub>3</sub>/mg-DOC程度とするのが好ましい。実際に50は、予め回分試験を行なって最適値を求める。

【0024】一方、生物処理工程の生物処理塔としては、曝気槽と沈殿槽とからなる浮遊式活性汚泥処理装置、担体に微生物を付着させた固定床又は流動床式の活性汚泥処理装置を採用することもできるが、被処理液の流入口及び排出口と散気管を備え、粒状媒体層及び粒状媒体層を支持するための支持材層を充填した沪過槽を用いるのが好ましい。被処理液は流入口より沪過槽内に導入され、散気管からのガス（空気）と共に好気的に維持された粒状媒体の槽内を上向流又は下向流で通過し、この際、粒状媒体表面に付着している微生物膜により好気的微生物処理を受けると共に沪過作用を受け、高水質の処理水が排出口より取り出される。

【0025】この場合、生物沪過槽に充填する粒状媒体としては、砂利、砂、活性炭、アンスラサイト、プラスチック材等の粒状媒体の1種又は2種以上を用いることができる。

【0026】なお、オゾン処理水中のオゾン濃度が高い場合、生物処理塔の生物に悪影響をもたらすため、生物処理工程の前でオゾン分解担体（活性炭、マンガン系触媒など）に通水するか、あるいはその分解担体を一部又は全体に充填した沪過槽を生物処理槽とするのが好ましい。

【0027】本発明において、このような生物沪過処理は、生物沪過槽のCOD負荷0.5kg/m<sup>3</sup>・日以下、好ましくは0.2~0.05kg/m<sup>3</sup>・日程度で行なうのが好ましい。

【0028】本発明の方法により得られる処理水は、必要に応じて更に沪過処理やその他の処理が施された後、系外に排出される。

【0029】なお、このような生物沪過にあたり、生物沪過槽の余剰の生物汚泥やその後の沪過器で分離された生物汚泥は、し尿等の原液と共に処理することもでき \*

\* る。

【0030】このような本発明の方法は、有機物を酸化して生物処理させるフローに適用する方法であるから、上水、下水、し尿、産業廃水等の各種有機物含有水の高度処理に応用できる。特に、し尿の着色した生物処理液や、汚濁河川水の高度処理に有効である。

【0031】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例1

10 し尿2次処理水 (TOC=65mg/l, pH=7.2) を原水として、第1図に示す方法にて処理を行なった。なお、各塔の仕様、処理条件は下記の通りとした。

#### 【0032】オゾン反応塔

HRT=20分

O<sub>3</sub> ガス濃度=20mg/l

O<sub>3</sub> ガス流量=200ml/min

液流量=25ml/min

循環流量=100ml/min

制御pH=8.0

#### 生物処理塔

HRT=30分

充填材=平均粒径1mmの活性炭

連続通水により、生物処理塔の活性炭がほぼ破過に達し、処理水のTOCがほぼ定常になった時の水質を調べ結果を表1に示した。

#### 【0033】比較例1

オゾン反応塔のpH制御を行なわなかったこと以外は実施例1と同様にして連続通水し、生物処理塔の活性炭がほぼ破過に達し、処理水のTOCがほぼ定常になった時の水質を調べ結果を表1に示した。

#### 【0034】

#### 【表1】

例	pH制御	処理水水質		
		pH	TOC(mg/l)	TOC除去率(%)
実施例1	有	8.60	17	74
比較例1	無	6.50	32	51

【0035】表1より、本発明の方法によれば、TOC除去率が著しく向上し、高水質の処理水が得られることが明らかである。

#### 【0036】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の有機物含有水の処理方法によれば、オゾンの有効利用率及びオゾン酸化反応効率の向上を図り、少ないオゾン注入量にて高度なDOC除去を行なうことが可能とされる。従って、本発明の方法によれば、低コストにて高水質の処理水を\*

\*効率的に得ることが可能とされる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機物含有水の処理方法の一実施方法を示す系統図である。

#### 【符号の説明】

- 1 オゾン反応塔
- 2 生物処理塔
- 3 pHセンサー
- 4 アルカリ供給装置

【図1】

第1図

